

PAT-NO: JP02000220967A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000220967 A

TITLE: PROCESS AND SYSTEM FOR HARDENING MEMBER

PUBN-DATE: August 8, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHIBUYA, YOSHITSUGU	N/A
SATO, MASAHIRO	N/A
SATO, ATSUSHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
CITIZEN WATCH CO LTD	N/A

APPL-NO: JP11018486

APPL-DATE: January 27, 1999

INT-CL (IPC): F27B005/04, C21D001/06 , C21D001/74 , C22F001/18 , C22F001/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a surface hardening layer of uniform thickness by arranging a gas inlet oppositely to the inner wall of a vacuum layer on the outside of a hardening chamber and disposing heating means and trays for mounting a member of titanium and titanium alloy alternately in the hardening chamber thereby heating the member uniformly without causing any fluctuation of hardness.

SOLUTION: A gas inlet 12 is arranged toward the inner wall of a vacuum layer 2 on the outside of a hardening chamber 4 disposed in the vacuum layer 2 having a gas exhaust opening 16 and the trays 8 of basic material supporting base for mounting a member 6 of titanium and titanium alloy and heaters 10 therefor are arranged alternately in the hardening chamber 4. The heater 10 heats the tray 8 directly and heats the member 8 thereon uniformly to prevent fluctuation of heating and since the gas inlet 12 is arranged toward the inner wall side of the vacuum layer 2, the gas flow collides against the inner wall side of the vacuum layer 2 to produce a uniform gas flow and the gas can permeates uniformly into the hardening chamber 4.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-220967

(P2000-220967A)

(43) 公開日 平成12年8月8日 (2000.8.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
F 2 7 B 5/04		F 2 7 B 5/04	4 K 0 6 1
C 2 1 D 1/06		C 2 1 D 1/06	Z
	1/74		P
C 2 2 F 1/18		C 2 2 F 1/18	H
// C 2 2 F 1/00	6 3 0	1/00	6 3 0 C

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-18486

(22) 出願日 平成11年1月27日 (1999.1.27)

(71) 出願人 000001960

シチズン時計株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 渋谷 義雄

埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ

チズン時計株式会社技術研究所内

(72) 発明者 佐藤 雅浩

埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ

チズン時計株式会社技術研究所内

(72) 発明者 佐藤 惇司

埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ

チズン時計株式会社技術研究所内

Fターム(参考) 4K061 AA01 BA02 DA05 FA11 FA12

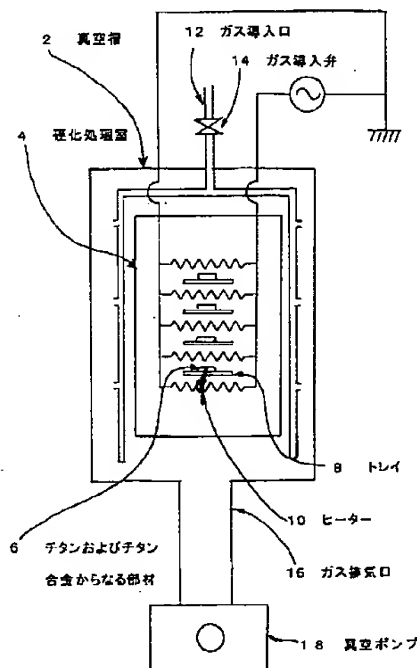
FA13 GA02

(54) 【発明の名称】 部材の硬化処理装置と硬化処理方法

(57) 【要約】

【課題】 部材に硬度バラツキを発生させない均一な厚みを有する表面硬化層を安定的に形成するための硬化処理装置と硬化処理方法を提供すること。

【解決手段】 真空槽の内部に硬化処理室を配置し、硬化処理室の外側に真空槽内壁に向けてガス導入口を配置し、硬化処理室の内部にヒーターとチタンおよびチタン合金からなる部材を置いたトレイを交互に配置した硬化処理装置で、高真空排気した後真空雰囲気中で700～800℃に所定時間加熱し、窒素成分と酸素成分を含有するガスの減圧雰囲気中で700～800℃に所定時間加熱し、ヘリウムの減圧不活性ガス雰囲気中で700～800℃に所定時間保持した後に加熱を停止し常温まで冷却することにより、部材に硬度バラツキを発生させないで均一な厚みを有する表面硬化層を安定的に形成することが可能となる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガス導入口とガス排気口とを備えた真空槽本体の内部に硬化処理室を配置し、硬化処理室の外側に真空槽内壁に向けてガス導入口と、硬化処理室の内部に加熱手段とチタンおよびチタン合金からなる部材が載置されたトレイを交互に配設したことを特徴とするチタンおよびチタン合金からなる部材の硬化処理装置。

【請求項2】 ガス導入口とガス排気口とを備えた真空槽本体の内部に硬化処理室を配置し、真空槽内部を高真空排気した後に、加熱手段とチタンおよびチタン合金からなる部材の載置されたトレイが交互に配設されている硬化処理室の内部において、加熱手段によりチタンおよびチタン合金からなる部材を真空雰囲気中で700～800℃に所定時間加熱保持する加熱工程と、硬化処理室の外側に配設されたガス導入口から真空槽内壁に向けて窒素成分と酸素成分を含有するガスを供給した減圧雰囲気中で、加熱手段によりチタンおよびチタン合金からなる部材を700～800℃に所定時間加熱保持する硬化処理工程と、硬化処理室の外側に配設されたガス導入口から真空槽内壁に向けてヘリウムまたはアルゴンなどの不活性ガスを供給した減圧不活性ガス雰囲気中で、加熱手段によりチタンおよびチタン合金からなる部材を硬化処理工程と同一の温度で所定時間保持した後にチタンおよびチタン合金からなる部材への加熱を停止し常温まで冷却する冷却工程、とからなることを特徴とするチタンおよびチタン合金からなる部材の硬化処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、チタンおよびチタン合金からなり、その表面と内部が硬化処理されたチタン硬化部材の硬化処理装置と硬化処理方法に関するものであり、特に装飾用品として用いられるチタンおよびチタン合金製の時計ケース、時計バンド、ピアス、イヤリング、指輪、メガネフレームなどの硬化処理装置と硬化処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、チタン、チタン合金はメタルアレルギーを起こしにくい、人に優しい金属として注目されている。時計、眼鏡、宝飾などに代表される装飾部材についても上記のコンセプトは広く支持されているが、一方で使用中のキズ発生などによる外観品質の低下が大きな問題として指摘されている。これは主に、部材自身の表面硬度の低さに起因するものであり、解決を目指して種々の表面硬化処理方法が試みられている。

【0003】表面硬化処理方法には、大きく分けて金属部材表面に硬質膜を被覆する方法と金属部材自身を硬化する方法がある。金属部材表面に硬質膜を被覆する方法としては電気メッキに代表されるウェットプロセス、真空蒸着・イオンプレーティング・スパッタリング・プラズマCVDなどに代表されるドライプロセスが公知で

あるが、いずれも部材との密着性に難点があり膜剥離問題に対しては完全に解決するまでには至っていない。一方、金属部材自身を硬化する方法としてはイオン注入、イオン窒化、ガス窒化、浸炭などが知られているが、処理時間が長く生産性に難点があること、処理温度が高いため結晶粒が粗大化して表面が粗れ外観品質が劣るなどの問題がある。

【0004】筆者らは、これらを解決するためにチタンおよびチタン合金に窒素と酸素の化合物を形成させずに熱拡散により、窒素と酸素をチタンおよびチタン合金の内部に拡散、固溶させて表面粗れを生じさせずにチタン地金色のまま硬化処理することが可能であることを見出した。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、チタンおよびチタン合金からなる部材に窒素と酸素を熱拡散により、拡散、固溶させて表面硬化処理を行う場合、窒素と酸素の導入位置や導入方法により窒素と酸素のガス拡散が不均一になりガス分布ムラが発生する。ガス分布ムラが発生するとチタンおよびチタン合金からなる部材近傍での窒素と酸素ガスの流れが不均一となるため、表面から内部へ拡散・固溶する窒素と酸素の量が部材の配置場所によって異なるため表面硬化層の厚みに差が生じてしまい結果として硬度差が発生する。また加熱手段とチタンおよびチタン合金からなる部材の位置関係や放熱によって部材が均一に加熱できなくなり加熱ムラが発生する。部材への加熱ムラが発生するとチタンおよびチタン合金からなる部材の配置場所によっては実質的には温度差が生じていることになり、この温度差によりガス分布ムラのときと同様に表面から内部へ拡散・固溶する窒素と酸素の量が部材の配置場所によって異なるため表面硬化層の厚みに差が生じてしまい結果的に硬度差が発生する。すなわち、ガス分布ムラ、加熱分布ムラが生じると同一バッチ内の処理であっても硬度バラツキが生じてしまうため、均一な硬化処理が困難となる問題点があった。

【0006】本発明の目的は、チタンおよびチタン合金からなる部材の放熱を最小限に抑え、かつ均一に加熱し加熱ムラを発生させないこと、窒素と酸素を含有する減圧雰囲気中で窒素と酸素のガスの流れを均一にし、ガスの分布ムラを発生させないことにより部材に硬度バラツキを発生させずに均一な厚みを有する表面硬化層を安定的に形成するための硬化処理装置と硬化処理方法とを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明において、上記の課題を解決するために、均一な厚みを有する表面硬化層を安定的に形成するための硬化処理装置と硬化処理方法を種々検討した結果、以下のような硬化処理装置と硬化処理方法を採用することによりチタンおよびチタン合金

からなる部材の表面と内部を均一に硬化処理することが可能であることを見出した。すなわち、ガス導入口とガス排気口とを備えた真空槽の内部に硬化処理を行うための硬化処理室を配置し、さらに硬化処理室の外側に真空槽内壁に向けてガス導入口を配置して、硬化処理室の内部に加熱手段とチタンおよびチタン合金からなる部材が載置されたトレイを交互に配設した構成のチタンおよびチタン合金からなる部材の硬化処理装置を使用し、真空槽内部を 1×10^{-5} Torrの圧力以下まで高真空排気した後に、加熱手段とチタンおよびチタン合金からなる部材の載置されたトレイが交互に配設されている硬化処理室の内部で、加熱手段によりチタンおよびチタン合金からなる部材を真空雰囲気中で $700 \sim 800^\circ\text{C}$ に所定時間加熱保持する加熱工程と、硬化処理室の外側に配設したガス導入口から真空槽内壁に向けて窒素成分と酸素成分を含有するガスを導入した減圧雰囲気中で加熱工程と同一の温度で所定時間保持する硬化処理工程と、窒素成分と酸素成分の供給を停止し硬化処理工程と同様なガスの供給方法によりヘリウムまたはアルゴンなどの不活性ガスを導入した減圧不活性ガス雰囲気中で硬化処理工程と同一の温度で所定時間保持した後に加熱手段による加熱を停止し常温まで冷却する冷却工程とからなる3工程により硬化処理することとを特徴とする硬化処理方法により達成される。

【0008】放熱を最小限にするための、真空槽内に専用の硬化処理室を設け硬化処理室内のみを加熱手段であるヒーターにより加熱する構成とした。チタンおよびチタン合金からなる部材はトレイ上に配置し、ヒーター、トレイ、ヒーターあるいはヒーター、トレイ、トレイ、ヒーターと数段配置する。ヒーターがトレイを直接加熱することでトレイ上に置かれたチタンまたはチタン合金からなる部材が均一に加熱され加熱ムラが発生させない。また、硬化処理室の外側からガスを導入するがガス導入口は処理室側に向けるのではなくて真空槽内壁側に向ける。これは減圧下で真空槽内壁にガスを衝突させて真空槽内側でのガスの流れを均一にさせて硬化処理室内へ均一にガスを浸透させるためである。このように、ガスの拡散が均一となりガス分布ムラが発生しなくなる。ガス分布ムラや部材への加熱ムラが解消するので、チタンおよびチタン合金からなる部材上での硬度分布が解消し均一な硬化処理が可能となる。

【0009】図1に本硬化処理における硬化処理装置の装置構成を示す模式図を示す。ガス導入口12とガス排気口16を備えた真空槽2の内部には硬化処理室4が配置され、硬化処理室の外側に真空槽2の内壁に向けてガス導入口12が配置されている。硬化処理室4の内側には、基材支持台であるトレイ8上にチタンおよびチタン合金からなる部材6と、チタンおよびチタン合金からなる部材6を加熱して活性化するための手段としてヒーター10が交互に配設されている。真空槽6の内部をガス

排気口16を通じて真空ポンプ18により、残留ガス雰囲気の影響が排除される 1×10^{-5} Torr以下の圧力まで真空排気した後に真空雰囲気中でヒーター10によりチタンおよびチタン合金からなる部材6を $700 \sim 800^\circ\text{C}$ まで所定時間加熱してから、ガス導入口12のガス導入弁14を開け窒素成分と酸素成分を含むガスを導入した減圧雰囲気中で加熱したときと同一の温度を所定時間保持して、チタンおよびチタン合金からなる部材6の表面に窒素と酸素を吸着および拡散させて、チタンおよびチタン合金からなる部材6の表面から内部へ窒素と酸素を拡散、固溶させ表面硬化層をする。この後、ガス導入口12のガス導入弁14を閉じ、ガス排気口16を通じて真空ポンプ18により真空槽2の内部を真空排気してから、ガス導入口12のガス導入弁14を開け不活性ガスを導入した減圧雰囲気中で硬化処理したときと同一の温度を所定時間保持した後、ヒーター10による加熱を停止し減圧不活性ガス雰囲気中で常温まで冷却した。

【0010】図2は本発明における、チタンおよびチタン合金からなる部材を硬化処理するための硬化処理方法の工程を示す図である。本発明における硬化処理方法の工程は、加熱工程20、硬化処理工程22、冷却工程24により構成されている。すなわち、真空槽内を 1×10^{-5} Torr以下の圧力まで真空排気した後、真空雰囲気中でチタンおよびチタン合金からなる部材を加熱手段であるヒーターにより $700 \sim 800^\circ\text{C}$ まで所定時間加熱処理する加熱工程20と、窒素成分と酸素成分を含んだガスを真空槽内部に導入した減圧雰囲気中で加熱工程20と同一の温度で所定時間保持し、チタンおよびチタン合金からなる部材の表面から内部へ窒素と酸素を拡散、固溶させ硬化層を形成させる硬化処理工程22と、減圧不活性ガス雰囲気中で硬化処理工程22と同一の温度で所定時間保持した後に加熱を停止して常温まで冷却する冷却工程24とからなる3工程から構成されていることを特徴としている。

【0011】チタンおよびチタン合金からなる部材を $700 \sim 800^\circ\text{C}$ まで加熱処理する加熱工程20は、熱間鍛造後の研磨加工でチタンおよびチタン合金からなる部材を加工するときに発生する加工ひずみ層を緩和させることを目的として行うものである。加工ひずみ層は研磨加工時の応力が格子ひずみとなって残っている状態で結晶的にはアモルファス相である。研磨加工後のチタンおよびチタン合金からなる部材に対し加熱処理を行わず硬化処理を施すと、加工ひずみ層を緩和しながら窒素と酸素の拡散、固溶を行うことになるため、チタンおよびチタン合金からなる部材の最表面では窒素と酸素の反応量が高くなり、内部へ拡散、固溶する量よりも最表面層で反応する量の方が大きくなり、結果として最表面に着色物質である窒化チタンなどの窒化物や二酸化チタンなど酸化物が形成される。この着色物質が形成されると外

観品質が低下するため硬化部材として好ましい状態ではない。従って研磨加工したチタンおよびチタン合金からなる部材は本発明における硬化処理工程22を施す前に加熱工程20を施す必要がある。

【0012】硬化処理工程22は加熱工程20が終了後、直ちに窒素成分と酸素成分を含むガスを真空槽内に導入した雰囲気中で加熱工程20と同じ加熱状態を所定時間保持することを特徴としている。硬化処理工程22は加熱工程20が終了後、直ちに窒素成分と酸素成分を含むガスを真空槽内に導入した減圧雰囲気中で加熱工程20と同じ加熱状態を所定時間保持することを特徴としている。

【0013】図3に鏡面外観を有するJIS規格で定義されたチタン第2種材を、99.5%の窒素に5000ppm(0.5%)の水蒸気を混合したガス雰囲気中で、処理温度をパラメーターにとり630~850℃変化させ3時間硬化処理した後の表面から1.0μm深さでのビッカース硬度を測定した結果を示す。処理温度が700℃以下の温度では、ビッカース硬度がHv=750以下となり充分な硬化処理がなされない。この原因は20 700℃以下の温度ではチタンおよびチタン合金に対し窒素と酸素が充分に拡散、固溶しないため、硬化層が形成されず表面硬度が上昇しないからである。一方、処理温度が800℃以上では、チタンおよびチタン合金に対し窒素と酸素の拡散、固溶速度が大きく、深い硬化層が得られるためビッカース硬度はHv=1050以上となるが、処理温度が高いために結晶粒が粗大化して表面粗れが発生してしまい、処理前の表面状態を維持することができない。従って、本発明における硬化処理工程22の温度は700~800℃の範囲内とする必要がある。30

【0014】冷却工程24は硬化処理工程22が終了したものを、速やかにチタンおよびチタン合金からなる部材を常温まで冷却させ真空槽内部から取り出すため工程である。冷却工程24のガス雰囲気を硬化処理工程22と同一のガス雰囲気とすると、冷却しながら窒素と酸素を供給しているため、チタンおよびチタン合金からなる部材の表面から窒素と酸素が熱拡散しなくなった状態の後にも吸着し続け窒素と酸素が供給過多となり、表面で着色物である窒化物、酸化物を形成する。これら着色物質の形成を防止するために冷却工程24の雰囲気は減圧不30 活性ガス雰囲気とする必要がある。

【0015】本発明において、チタンおよびチタン合金からなる部材とは、チタンおよびチタン合金製の時計ケース、時計バンド、ピアス、イアリング、指輪、メガネフレームなど装飾用品に適用可能なものを意味するものである。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明においては、チタンおよびチタン合金からなる部材を均一に加熱し加熱ムラを発生させないこと、窒素と酸素を含有する減圧雰囲気中で窒

素と酸素のガスの流れを均一にし、ガスの分布ムラを発生させないことにより部材に硬度バラツキを発生させずに均一な厚みを有する表面硬化層を安定的に形成することが目的であり、これに対しては、ガス導入口とガス排気口とを備えた真空槽の内部に硬化処理を行うための硬化処理室を配置し、さらに硬化処理室の外側に真空槽内壁に向けてガス導入口を配置して、硬化処理室の内部に加熱手段とチタンおよびチタン合金からなる部材が載置されたトレイを交互に配設した構成のチタンおよびチタン合金からなる部材の硬化処理装置を使用し、真空槽内部を真空排気した後に硬化処理室の内部の加熱手段によりチタンおよびチタン合金からなる部材を真空雰囲気中で700~800℃に所定時間加熱保持する加熱工程と、硬化処理室の外側に配設したガス導入口から真空槽内壁に向けて窒素成分と酸素成分を含有するガスを導入した減圧雰囲気中で加熱工程と同一の温度で所定時間保持する硬化処理工程と、窒素成分と酸素成分の供給を停止し硬化処理工程と同様なガスの供給方法により不活性ガスを導入した減圧雰囲気中で硬化処理工程と同一の温度で所定時間保持した後に加熱手段による加熱を停止し常温まで冷却する冷却工程とからなることを特徴とする硬化処理方法を採用することで、その目的が達成される。

【0017】

【実施例】(実施例)本発明の実施例を図1、図4を用いて説明する。図1は本硬化処理における硬化処理装置の装置構成を示す模式図で、図4は基材支持台である300mm×300mmの大きさのトレイを100mm×100mmの大きさの領域1~領域9までの9領域に分割したものを示す模式図である。ガス導入口12とガス排気口16を備えた真空槽2の内部には硬化処理室4が配置され、硬化処理室4の外側に真空槽2の内壁に向けてガス導入口12が配置されている。硬化処理室4の内側には、基材支持台であるトレイ8が4段と加熱手段としてヒーター10が5段交互に配置され、チタンおよびチタン合金からなる部材6はトレイ8の全段上の領域1~領域9までの全領域36箇所に配置されている。真空槽6の内部をガス排気口16を通じて真空ポンプ18により、残留ガス雰囲気の影響が排除される1×10⁻⁵Torr以下の圧力まで真空排気した後に真空雰囲気中でヒーター10によりチタンおよびチタン合金からなる部材6を750℃まで1時間加熱してから、ガス導入口12のガス導入弁14を開け、99.2%の窒素に8000ppm(0.8%)の水蒸気を混合させたガスを導入し、圧力を0.15Torrに調整した減圧雰囲気中で加熱工程と同一の温度750℃で3時間保持した後、ガス導入口12のガス導入弁14を閉じ、ガス排気口16を通じて真空ポンプ18により真空槽2の内部を真空排気してから、ガス導入口12のガス導入弁14を開けヘリウムを導入し圧力を0.15Torrに調整した減圧雰囲気中で硬化処理工程と同一の温度750℃で30分

間保持した後、ヒーター10による加熱を停止し圧力を0.15 Torrに調整したヘリウムの減圧雰囲気中で常温まで冷却した。

【0018】チタンおよびチタン合金からなる部材6には鏡面外観を有するJIS規格で定義されたチタン第2種材からなる時計バンドを使用し、図4に示すトレイ上の領域1～領域9までの全領域に配置した。トレイは全部で4段配置してあるので、段別を識別するために、鉛直方向に見て最上段にあるトレイを第1段、以下鉛直下方向に、第2段、第3段、第4段とした。表面硬化処理後に硬さを測定評価した。硬さはビッカース硬度計により測定し、表面から1μmの深さでのビッカース硬度Hv=750以上を合格とした。これらの結果を表1に示す。

【0019】

【表1】

トレイ段	領域	表面から1.0μmの深さでのビッカース硬度HV	可否の判定
第1段	1	815	合格
	2	830	合格
	3	820	合格
	4	835	合格
	5	850	合格
	6	825	合格
	7	830	合格
	8	840	合格
	9	835	合格
第2段	1	820	合格
	2	850	合格
	3	830	合格
	4	840	合格
	5	880	合格
	6	860	合格
	7	860	合格
	8	855	合格
	9	835	合格
第3段	1	815	合格
	2	840	合格
	3	820	合格
	4	835	合格
	5	870	合格
	6	850	合格
	7	835	合格
	8	840	合格
	9	825	合格
第4段	1	800	合格
	2	830	合格
	3	815	合格
	4	825	合格
	5	860	合格
	6	840	合格
	7	825	合格
	8	835	合格
	9	810	合格

【0020】表1から明らかなように、本実施例では全段の全領域で表面から1.0μmの深さでのビッカース硬度はHv750以上であり、かつ硬度がHv800～880の範囲内にある。また硬度分布は全平均値Hv836±5%の範囲内にはほぼ全ての値が収まっていて硬度バラツキは良好で、全段全領域で均一な硬化処理がな

されている。

【0021】(比較例1)本発明に対する第1の比較例を図4、図5を用いて説明する。図4は基材支持台である300mm×300mmの大きさのトレイを100mm×100mmの大きさの領域1～領域9までの9領域に分割したことを示す模式図で、図5は従来の硬化処理における硬化処理装置の装置構成を示す模式図である。ガス導入口32とガス排気口36を備えた真空槽26の内部には基材支持台であるトレイ28上の領域1～領域9までの9箇所にチタンおよびチタン合金からなる部材6が配置され、チタンおよびチタン合金からなる部材6を加熱して活性化するための加熱手段としてヒーター30が1段配置されている。真空槽26の内部をガス排気口36を通じて真空ポンプ38により残留ガス雰囲気の影響が排除される 1×10^{-5} Torr以下の圧力まで真空排気した後に真空雰囲気中でヒーター30によりチタンおよびチタン合金からなる部材6を750℃まで1時間加熱してから、ガス導入口32のガス導入弁34を開け、99.2%の窒素に8000ppm(0.8%)の水蒸気を混合させたガスを導入し、圧力を0.15 Torrに調整した減圧雰囲気中で加熱工程と同一の温度750℃で3時間保持した後、ガス導入口32のガス導入弁34を閉じ、ガス排気口36を通じて真空ポンプ38により真空槽26の内部を真空排気してから、ガス導入口32のガス導入弁34を開けヘリウムを導入し圧力を0.15 Torrに調整した減圧雰囲気中で硬化処理工程と同一の温度750℃で30分間保持した後、ヒーター30による加熱を停止し圧力を0.15 Torrに調整したヘリウムの減圧雰囲気中で常温まで冷却した。

【0022】チタンおよびチタン合金からなる部材6には鏡面外観を有するJIS規格で定義されたチタン第2種材からなる時計バンドを使用し、図4に示すトレイ上の領域1～領域9までの全領域に配置した。表面硬化処理後に硬さを測定評価した。硬さはビッカース硬度計により測定し、表面から1μmの深さでのビッカース硬度Hv=750以上を合格とした。これらの結果を表2に示す。

【0023】

【表2】

トレイ段	領域	表面から1.0μmの深さでのビッカース硬度HV	可否の判定
第1段	1	610	不合格
	2	620	不合格
	3	600	不合格
	4	660	不合格
	5	730	不合格
	6	800	不合格
	7	580	不合格
	8	590	不合格
	9	820	不合格

40

【0024】表2から明らかなように、本比較例1では

50

全領域で表面から1.0 μ mでの深さでのビッカース硬度がHv750以下の値で不合格である。この原因は、本比較例1では真空槽内に硬化処理室がないので、ヒーターでチタンおよびチタン合金からなる部材を加熱しても放熱が多くチタンおよびチタン合金からなる部材を効果的に加熱できず、窒素と酸素が表面から内部へ十分に拡散、固溶しなかったためである。従って、本比較例のように硬化処理室を設けないものは放熱による熱損失が大きく、硬化処理を安定的に行うには不適である。

【0025】(比較例2)本発明に対する第2の比較例を図4、図6を用いて説明する。図4は基材支持台である300mm×300mmの大きさのトレイを100mm×100mmの大きさの領域1～領域9までの9領域に分割したことを示す模式図で、図6は従来の硬化処理における硬化処理装置の装置構成を示す模式図である。ガス導入口48とガス排気口52を備えた真空槽40の内部には硬化処理室42が配置され、硬化処理室42の外側に真空槽40の内壁に向けてガス導入口48が配置されている。硬化処理室42の内側には、加熱手段としてのヒーター46が上下に2段とその間に基材支持台であるトレイ44が4段配置され、チタンおよびチタン合金からなる部材6はトレイ44の全段上の領域1～領域9までの全領域36箇所に配置されている。真空槽40の内部をガス排気口52を通じて真空ポンプ54により、残留ガス雰囲気の影響が排除される1×10⁻⁵Torr以下の圧力まで真空排気した後に真空雰囲気中でヒーター46によりチタンおよびチタン合金からなる部材6を750℃まで1時間加熱してから、ガス導入口48のガス導入弁50を開け、99.2%の窒素に8000ppm(0.8%)の水蒸気を混合させたガスを導入し、圧力を0.15Torrに調整した減圧雰囲気中で加熱工程と同一の温度750℃で3時間保持した後、ガス導入口48のガス導入弁50を閉じ、ガス排気口52を通じて真空ポンプ54により真空槽40の内部を真空排気してから、ガス導入口48のガス導入弁50を開けヘリウムを導入し圧力を0.15Torrに調整した減圧雰囲気中で硬化処理工程と同一の温度750℃で30分間保持した後、ヒーター10による加熱を停止し圧力を0.15Torrに調整したヘリウムの減圧雰囲気中で常温まで冷却した。

【0026】チタンおよびチタン合金からなる部材6には鏡面外観を有するJIS規格で定義されたチタン第2種材からなる時計バンドを使用し、図4に示すトレイ上の領域1～領域9までの全領域に配置した。トレイは全部で4段配置してあるので、段別を識別するために、鉛直方向に見て最上段にあるトレイを第1段、以下鉛直下方向に、第2段、第3段、第4段とした。表面硬化処理後に硬さを測定評価した。硬さはビッカース硬度計により測定し、表面から1 μ mの深さでのビッカース硬度Hv=750以上を合格とした。これらの結果を表3に示す。

す。

【0027】

【表3】

トレイ段	領域	表面から1.0 μ mの深さでのビッカース硬度HV	可否の判定
第1段	1	770	合格
	2	800	合格
	3	780	合格
	4	760	合格
	5	795	合格
	6	755	合格
	7	770	合格
	8	785	合格
	9	765	合格
第2段	1	640	不合格
	2	680	不合格
	3	610	不合格
	4	690	不合格
	5	700	不合格
	6	675	不合格
	7	620	不合格
	8	650	不合格
	9	590	不合格
第3段	1	615	不合格
	2	630	不合格
	3	610	不合格
	4	630	不合格
	5	670	不合格
	6	645	不合格
	7	635	不合格
	8	640	不合格
	9	595	不合格
第4段	1	765	合格
	2	765	合格
	3	760	合格
	4	770	合格
	5	800	合格
	6	785	合格
	7	775	合格
	8	770	合格
	9	765	合格

【0028】表3から明らかなように、本比較例2では第1段目と第4段目の全領域で表面から1.0 μ mでの深さでのビッカース硬度がHv750以上であり、かつ硬度はHv750～800の範囲内にある。また硬度分布は第1段目と第4段目の全平均値Hv775 \pm 3%の範囲内に全ての値が収まっていて硬度バラツキは良好である。しかし第2段目と第3段目では、全領域で表面から1.0 μ mでの深さでのビッカース硬度がHv750以下の値で不合格である。この原因は、本比較例2では第2段と第3段のトレイを直接加熱するためのヒーターが配置されていないので、最上部と最下部に配置されたヒーターからの輻射熱で加熱していることになるため十分な輻射熱が得られず、チタンおよびチタン合金からなる部材を効果的に加熱できず窒素と酸素が表面から内部へ十分に拡散、固溶しなかったためである。従って、本比較例のようにトレイを直接加熱できないような、トレイとヒーターの配置構成は不適である。

【0029】(比較例3)本発明に対する第3の比較例を図4、図7を用いて説明する。図4は基材支持台であ

11

る300mm×300mmの大きさのトレイを100mm×100mmの大きさの領域1～領域9までの9領域に分割したことを示す模式図で、図7は従来の硬化処理における硬化処理装置の装置構成を示す模式図である。ガス導入口64とガス排気口68を備えた真空槽56の内部には硬化処理室58が配置されている。硬化処理室58の内側には基材支持台であるトレイ60が4段と加熱手段としてヒーター62が5段交互に配置され、チタンおよびチタン合金からなる部材6はトレイ60の全段上の領域1～領域9までの全領域36箇所に配置されている。またガス導入口64も硬化処理室58の内側に配置されている。真空槽56の内部をガス排気口68を通じて真空ポンプ70により残留ガス雰囲気の影響が排除される 1×10^{-5} Torr以下の圧力まで真空排気した後に真空雰囲気中でヒーター62によりチタンおよびチタン合金からなる部材6を750℃まで1時間加熱してから、ガス導入口64のガス導入弁66を開け、99.2%の窒素に8000ppm(0.8%)の水蒸気を混合させたガスを導入し、圧力を0.15Torrに調整した減圧雰囲気中で加熱工程と同一の温度750℃で3時間保持した後、ガス導入口64のガス導入弁66を閉じ、ガス排気口68を通じて真空ポンプ70により真空槽56の内部を真空排気してから、ガス導入口64のガス導入弁66を開けヘリウムを導入し圧力を0.15Torrに調整した減圧雰囲気中で硬化処理工程と同一の温度750℃で30分間保持した後、ヒーター62による加熱を停止し圧力を0.15Torrに調整したヘリウムの減圧雰囲気中で常温まで冷却した。

【0030】チタンおよびチタン合金からなる部材6には鏡面外観を有するJIS規格で定義されたチタン第2種材からなる時計バンドを使用し、図4に示すトレイ上の領域1～領域9までの全領域に配置した。トレイは全部で4段配置してあるので、段別を識別するために、鉛直方向に見て最上段にあるトレイを第1段、以下鉛直下方向に、第2段、第3段、第4段とした。表面硬化処理後に硬さを測定評価した。硬さはビッカース硬度計により測定し、表面から1.0μmの深さでのビッカース硬度Hv=750以上を合格とした。これらの結果を表4に示す。

【0031】

【表4】

12

トレイ段	領域	表面から1.0μmの深さでのビッカース硬度HV	合格の判定
第1段	1	800	合格
	2	765	合格
	3	755	合格
	4	770	合格
	5	725	不合格
	6	750	合格
	7	770	合格
	8	740	不合格
	9	810	合格
第2段	1	800	合格
	2	760	合格
	3	770	合格
	4	745	不合格
	5	725	不合格
	6	740	不合格
	7	745	不合格
	8	770	合格
	9	800	合格
第3段	1	790	合格
	2	730	不合格
	3	760	合格
	4	785	合格
	5	725	不合格
	6	755	合格
	7	745	不合格
	8	760	合格
	9	795	合格
第4段	1	785	合格
	2	735	不合格
	3	750	合格
	4	775	合格
	5	725	不合格
	6	735	不合格
	7	740	不合格
	8	765	合格
	9	790	合格

【0032】表4から明らかなように、本比較例3では第1段目～第4段目の全ての段で表面から1.0μmでの深さでのビッカース硬度がHv750以下の領域があり、特にトレイ内側の領域5では全段でHv750以下となって不合格である。この原因は、本比較例3ではガス導入口を硬化処理室の内側に配置しているためガスの流れに偏りが生じたためで、ガスが供給し易いトレイ外側領域での硬度が比較的高く、逆にガスが供給しにくいトレイ内側領域の硬度が低くなっている。従って、本比較例のように硬化処理室の内側にガス導入口を配置し、ガスが均一に拡散できないような構成とする装置構成は不適である。

【0033】本発明の実施例の結果から、ガス導入口とガス排気口とを備えた真空槽の内部に硬化処理を行うための硬化処理室を配置し、さらに硬化処理室の外側に真空槽内壁に向けてガス導入口を配置して、硬化処理室の内部に加熱手段とチタンおよびチタン合金からなる部材が載置されたトレイを交互に配設した構成のチタンおよびチタン合金からなる部材の硬化処理装置を使用し、真空槽内部を 1×10^{-5} Torrの圧力以下まで高真空排気した後に、加熱手段とチタンおよびチタン合金からなる部材の載置されたトレイが交互に配設されている硬

化処理室の内部で、加熱手段によりチタンおよびチタン合金からなる部材を真空雰囲気中で700～800℃に所定時間加熱保持する加熱工程と、硬化処理室の外側に配設したガス導入口から真空槽内壁に向けて窒素成分と酸素成分を含有するガスを導入した減圧雰囲気中で加熱工程と同一の温度で所定時間保持する硬化処理工程と、窒素成分と酸素成分の供給を停止し硬化処理工程と不活性ガスを導入した減圧不活性ガス雰囲気中で硬化処理工程と同一の温度で所定時間保持した後に加熱手段による加熱を停止し常温まで冷却する冷却工程とからなる工程により硬化処理することでチタンまたはチタン合金からなる部材に対し、加熱ムラとガス分布ムラを発生させず、硬度バラツキの発生しない均一な硬化処理が可能となった。

【0034】本発明の実施例の加熱工程において、真空雰囲気中で加熱手段により750℃まで1時間加熱し加熱処理しているが真空雰囲気に限らず、チタンおよびチタン合金からなる部材との反応が発生しないヘリウムやアルゴンなどの不活性ガスの減圧雰囲気中で加熱処理してもかまわない。また加熱時間は1時間に限らず30分

以上2時間以下であれば任意の時間でよい。
【0035】本発明の実施例において、硬化処理工程の処理時間は窒素に水蒸気を混合させたガスを導入して所定の圧力に調整した後、加熱工程での温度と同一の温度で3時間保持したが、硬化処理工程の処理時間が1時間以下では表面から1μmの深さでのビッカース硬度Hv=750以上が得られず、また硬化処理工程の処理時間が10時間以上ではビッカース硬度は飽和してしまうため、硬化処理工程の処理時間は1～10時間の範囲内ならば任意の時間でよい。

【0036】本発明の実施例において、硬化処理工程では99.2%窒素に8000ppm(0.8%)の水蒸気を添加した混合ガスを用いたが、窒素と酸素の固溶量を制御するためには、高純度窒素に対し濃度1000～50000ppmの分圧の水蒸気を混合させたガスを用いればよい。

【0037】本発明の実施例において、冷却工程ではヘリウムの減圧雰囲気中で常温まで冷却しているが、ヘリウムの減圧雰囲気に限らずチタンおよびチタン合金からなる部材との反応が発生しないアルゴンの減圧雰囲気中あるいは真空雰囲気中で冷却してもかまわない。

【0038】本発明の実施例において、硬化処理工程では窒素に水蒸気を混合したガスをを用いたが、ガスは上記混合ガスに限らず窒素に替えてアンモニアまたはヒドランを用いてもよく、水蒸気に替えて酸素、一酸化窒素、二酸化窒素など酸素成分を含むガスをを用いてもよい。またこれらにヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスを添加しても差し支えない。

【0039】本発明の実施例において、硬化処理工程と冷却工程ではガス雰囲気の圧力を0.15 Torrとし

たが、圧力は上記数値に限らず減圧状態であれば任意の圧力でよい。

【0040】本発明において、被硬化処理部材にはチタンおよびチタン合金を用いたが、チタンおよびチタン合金とは純チタンを主体とする金属部材を意味しJIS規格で定義されているチタン第1種、チタン第2種、チタン第3種などをいう。またチタン合金とは純チタンを主体とする金属にアルミニウム、バナジウム、鉄などを添加した金属部材を意味しJIS規格で定義されているチタン60種、チタン60E種などをいう。この他にも各種チタン合金および各種チタン基の金属間化合物がチタン合金に含まれる。

【0041】

【発明の効果】以上述べてきたように本発明によれば、真空槽の内部に硬化処理室を配置し、硬化処理室の外側に真空槽内壁に向けてガス導入口を配置し、硬化処理室の内部にヒーターとチタンおよびチタン合金からなる部材を置いたトレイを交互に配置した装置で、高真空排気した後真空雰囲気中で700～800℃に所定時間加熱し、窒素成分と酸素成分を含有するガスの減圧雰囲気中で700～800℃に所定時間加熱し、ヘリウムの減圧不活性ガス雰囲気中で700～800℃に所定時間保持した後に加熱を停止し常温まで冷却する硬化処理法によりチタンおよびチタン合金からなる部材からの放熱を最小限に抑え、かつ均一に加熱し加熱ムラを発生させず、また窒素と酸素のガスの流れを均一にしてガスの分布ムラを発生させずに部材に硬度バラツキを発生させない均一な厚みを有する表面硬化層を安定的に形成することが可能となった。

30 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例である部材の硬化処理装置を示す模式図である。

【図2】本発明における硬化処理方法の工程を示す図である。

【図3】本発明における処理温度とビッカース硬度の相関関係を示す図である。

【図4】本発明における基材支持台であるトレイを9領域に分割したことを示す模式図である。

【図5】従来の硬化処理装置を示す模式図である。

【図6】従来の硬化処理装置を示す模式図である。

【図7】従来の硬化処理装置を示す模式図である。

【符号の説明】

- 2 真空槽
- 4 硬化処理室
- 6 チタンおよびチタン合金からなる部材
- 8 トレイ
- 10 ヒーター
- 12 ガス導入口
- 14 ガス導入弁
- 16 ガス排気口

(9)

特開2000-220967

15

16

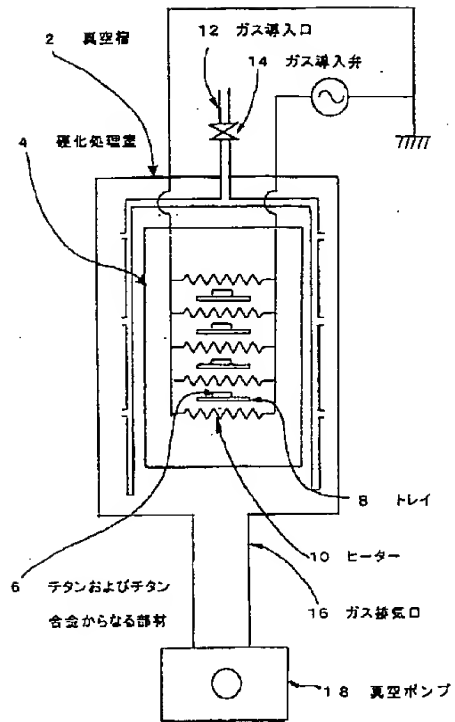
18 真空ポンプ

22 硬化処理工程

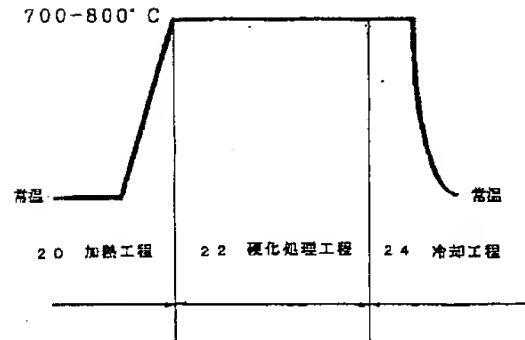
20 加熱工程

24 冷却工程

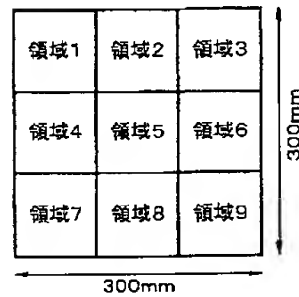
【図1】



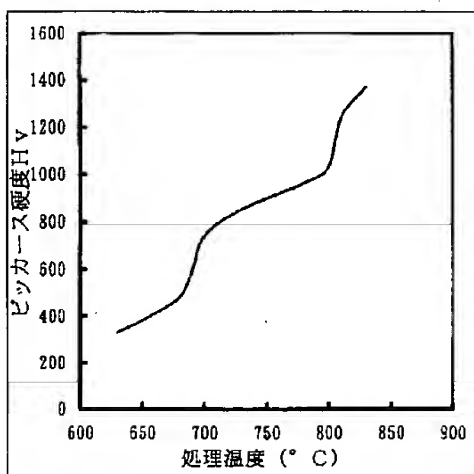
【図2】



【図4】

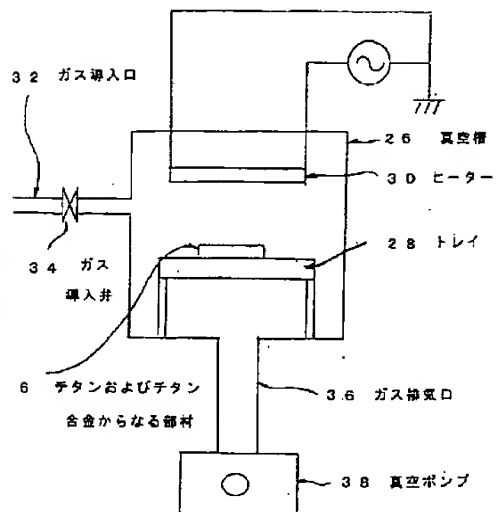


【図3】

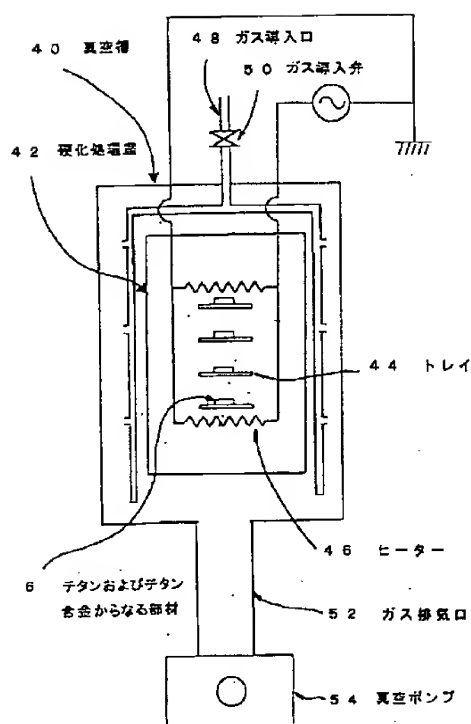


トレイを鉛直上方から見た領域図

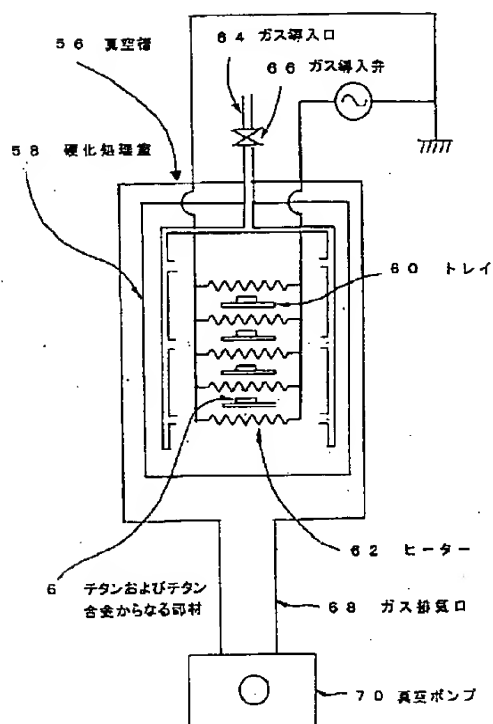
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
)

C 22 F 1/00

識別記号

6 7 3

6 8 2

6 9 1

6 9 2

F I

C 22 F 1/00

テマコード' (参考

6 7 3

6 8 2

6 9 1 B

6 9 1 Z

6 9 2 Z